

HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

Patent Number: JP58162389

Publication date: 1983-09-27

Inventor(s): SHIRAI SHIYUUHEI

Applicant(s): RICOH KK

Requested Patent: JP58162389

Application Number: JP19820045963 19820323

Priority Number(s):

IPC Classification: B41M5/26

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To raise the definition and water resistance of printing by making up the heat-sensitive layer of a recording material from a water-insoluble resin ammonium salt or amine salt capable of becoming water-soluble salt upon reaction with ammonia or amine and a light-heat convertible substance as main components.

CONSTITUTION: A water-soluble ammonia or amine salt obtained by mixing a water-insoluble resin (e.g., unsaturated carboxylic acid-based copolymers, resol or novolak type phenolic resins, copolymers of monomers containing sulfonic acid group, etc.) with aqueous ammonia or an amine and a light-convertible substance (e.g., carbon black, graphite, etc.) capable of converting light into heat are added in a proportion of 1:1-50 by weight to a heat-sensitive layer. The heat-sensitive layer may contain an other water-insoluble resin. The mixture constituting the heat-sensitive layer is coated in a thickness of 1-15μm on a supporter (e.g., paper, plastic film, etc.) and then dried to obtain a heat-sensitive recording material.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑪ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭58-162389

⑬ Int. Cl.³
B 41 M 5/26

識別記号

府内整理番号
6906-2H

⑭ 公開 昭和58年(1983)9月27日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ 感熱記録材料

⑯ 特 願 昭57-45963

⑰ 出 願 昭57(1982)3月23日

⑱ 発明者 白石修平

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号株式会社リコー内

⑲ 出願人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号

⑳ 代理人 弁理士 月村茂 外1名

明細書

1. 発明の名称

感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

1. 支持体上に、アンモニア又はアインと反応して水溶性のアンモニウム塩又はアミン塩となり得る水不溶性樹脂のアンモニウム塩又はアミン塩と光を吸収して熱に変換する光熱変換性物質とを主成分とする感熱層を設けてなる感熱記録材料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱により画像が形成される感熱型の記録材料に関する。

従来、紫外線、可視光線、赤外線、白色光等の光又はこの光を吸収して発生した熱によつて画像が形成される感光又は感熱記録材料として表面処理した支持体上に光吸着性感光性物質とカーボンプラックのような着色剤とを有効成分とする感光層を設けたもの（特開昭48-93328号公報）、支持体上にアルブミンのような熱感

性蛋白質とカーボンプラック、鐵粉等の光を吸収して熱に変換する光熱変換性物質とを主成分とする感熱層を設けたもの（特開昭54-108710号公報）等が知られている。このうち感光型のものは通常、紫外線を画像露光して露光部の感光性物質を光架橋させることにより、この部分を水、アルカリ水溶液、アルコール等の溶媒に対し離溶化又は不溶化し、ついで元の溶媒可溶性の非露光部をこの溶媒に溶解除去することにより、画像が形成され、また感熱型のものは通常、赤外線のような熱線を画像露光して露光部の光熱変換性物質を発熱させることにより、その部分の蛋白質を凝固せしめ、次に感光型の場合と同様、こうして露光部、非露光部間に溶媒（この場合は水）に対する溶解度差の生じた感光層に溶媒を適用して非露光部を溶解除去することにより、画像が形成される。しかし感光型の場合 1)共存する着色剤の遮光作用によつて感光性物質の光架橋反応が阻害される結果、感度が低下する、2)最も手軽な水現像が

できない（たとえ水溶性の感光層にしても、感光部の光による水不溶化が遅く、そのため感性の良い面が得られない）、3)表面強度が弱い、4)耐油性、耐水性及び耐薬品性が悪い等の欠点があり、一方、感熱型の場合は前記1)及び2)の欠点はないが、3)及び4)の欠点は解消できない。

本発明の目的は高感度でしかも水溶性できる上、解像性、表面強度、耐水性、耐油性及び耐薬品性共に優れた感熱記録材料を提供することである。

即ち本発明の記録材料は支持体上に、アンモニア又はアミンと反応して水溶性のアンモニウム塩又はアミン塩となり得る水不溶性樹脂のアンモニウム塩又はアミン塩と光を吸収して熱に変換する光熱変換性物質とを主成分とする感熱層を設けたことを特徴とするものである。

本発明の記録材料による画像形成原理は次の通りである。即ち記録材料表面に光熱変換性物質が吸収し得る光（通常、赤外線のような熱線）

を直射露光して露光部の光熱変換性物質を発熱せしめ、この熱によりその部分の水不溶性樹脂のアンモニウム塩又はアミン塩（これら塩はいずれも水溶性）を分解してアンモニア又はアミンを遊離せしめ、こうして露光部を選択的に水不溶化するというものである。

本発明で使用される水不溶性樹脂のアンモニウム塩又はアミン塩としてはアンモニア又はアミンと反応して水溶性のアンモニウム塩又はアミン塩となり得る水不溶性樹脂のアンモニウム塩又はアミン塩であればいずれも使用できる。このような水不溶性樹脂としては不飽和カルボン酸系共重合体、例えばアクリル酸、クロトン酸、メタクリル酸、イソクロトン酸、マレイン酸、フマル酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸と酢酸ビニル、ステレン、 α -メチルステレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、塩化ビニル等の共重合性モノマーとの共重合体；

レゾール型又はノマラック型フェノール樹脂；ポリビニルヒドロキシベンゾエート；ポリビニルヒドロキシベンザル；酢酸セルロースハイドロジエンフタレート；ポリヒドロキシステレン；セラツク；カゼイン；スルホン酸基含有モノマー系共重合体、例えばステレン- α -トルエンスルホン酸共重合体、アクリル酸エステル- α -トルエンスルホン酸共重合体等が挙げられる。なおこれら水不溶性樹脂をアンモニウム塩又はアミン塩とする場合は通常、感熱層形成液中でこの樹脂とアンモニア水又はアミンと混合することにより、特に塩として析離せずに調製される。

光熱変換性物質としてはX線、紫外線、可視光、赤外線、白色光等の光を吸収して熱に変換し得る物質であれば全て使用でき、例えばカーボンブラック、カーボングラファイト、フタロシアニン系顔料、鉛粉、錫粉粉末、酸化鉄粉、酸化鉛、炭化錫、酸化クロム、碳化鉄、碳化クロム等が挙げられる。

なお感熱層中の水不溶性樹脂のアンモニウム塩又はアミン塩と光熱変換性物質との比率は1:1～50程度（重量）が適当である。

本発明の感熱層には以上の成分の他、水不溶性樹脂を併用することができる。このような樹脂としてはポリ酢酸ビニル、ポリステレン、ポリブロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、ポリアクリル酸エステル等のオモポリマー又はコポリマーが挙げられる。これらは層形成時、エマルジョンの状態で使用される。

本発明に使用される支持体としては紙、プラスチックフィルム（例えばポリエチレン、ポリブロピレン、ポリステレン等のフィルム）をラミネートした紙、合成紙、金属板（例えばアルミニウム、亜鉛、鉄、銅等の板）、プラスチックフィルム（例えば酢酸セルロース、胡麻セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリステレン、ポリブロピレン、ポリカーボネート等のフィルム）、前述のような金属を蒸着、メッ

又は複層したプラスチック板又はプラスチックフィルム（プラスチックの具体例は前述の通り）等が挙げられる。

本発明の感熱記録材料を作るには一般にアンモニウム塩又はアミン塩となり得る水不溶性樹脂と光熱変換性物質とアンモニア水又はアミンと必要があれば他の水不溶性樹脂とを均一に水に分散し、これを支持体上に乾燥後の厚さが0.2～5.0μ、好ましくは1～1.5μとなるよう塗布し、30～50℃の温度で乾燥して感熱層を設ければよい。

本発明の感光感熱記録材料は前述のように光又は熱線によつて潜像を形成後、現像剤で現像することにより画像が形成されるのであるが、この場合使用される光源又は熱線源としては水銀灯、螢光灯、アーク灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タンクスチレンランプ、赤外線ランプ、各種フラッシュランプ等がある。なお熱線源としては発光時間が約 $1/100$ 秒以下で、且つ赤外領域の光強度が大きなフラッシュランプ

が好ましい。また半導体レーザー、Ar成いはH₂-N₂等のレーザー光源を利用することもできる。一方、現像剤としては水を使用し、必要に応じて有機溶剤、界面活性剤等が感熱層中の素材に応じて使用される。なお現像後の記録材料の画像部は還元状態のままでも成いは乾燥状態であつても適当な受像シートに転写することができる。また画像部及び非画像部の親水性又は親油性の差を利用して現像後の記録材料を平版印刷版として利用することにより、複数枚のコピーを得ることができる。

以下に本発明の実施例を示す。なお部、%はいずれも重量基準である。

実施例1

カーボンプラック	1.0部
スチレン-マレイン酸共重合体	1部
2.5%アンモニア水	0.5部
水	3.8.5部

よりなる組成物を搅拌機で充分混合した後、超音波分散機で約5分間分散して均一な分散液と

し、これを1.0μのポリエチレンテレフタレートフィルム上にワイヤーパーを用いて乾燥後の厚さが約5μとなるよう塗布し、50℃で乾燥して感熱層を設けた。

こうして得られた感熱記録材料にネガフィルム原稿を密着し、キセノンフラッシュ光源を用いて1.0J/cm²のエネルギーで原稿側から露光した。次にこれを水中に浸漬し、露光面を脱脂槽でこすると、非露光部分が溶解除去されて黒色の鮮明なポジ画像が形成された。

実施例2

カーボンプラック	1.0部
酢酸ビニル-クロトン酸共重合体	1部
2.5%アンモニア水	0.5部
ポリ酢酸ビニルの50%エマルジョン	0.5部
水	3.8部

よりなる組成物を用いて実施例1と同様にして感熱記録材料を作成し、以下実施例1と同様に露光及び現像を行なつたところ、黒色の鮮明なポジ画像が形成された。

実施例3

カーボンプラック	1.0部
ノボラック型フェノール樹脂	2部
2.5%アンモニア水	1部
水	3.7部

よりなる組成物を用いて実施例1と同様にして分散液を調製し、これを厚さ1.5μの表面処理したA4板（A4板を砂目立て後、沸化ジルコニアソーダの5%水溶液中で80℃、30秒間処理したもの）上に回転塗布機を用いて乾燥後の厚さが3μとなるよう塗布乾燥して感熱記録材料を作成した。

以下この記録材料を用いて実施例1と同様にして露光及び現像を行なつたところ、黒色の鮮明なポジ画像が形成された。またこれをオフセット版として市販のオフセット印刷機で印刷したところ、鮮明な印刷物が得られた。またこの印刷版は耐久性にも優れ、1万枚印刷しても何らの変化もなかつた。